

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131479

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

---

(51)Int.Cl.

C09D183/04

---

(21)Application number : 2000-330535

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1995

(72)Inventor : SAKAMOTO YOSHIKANE  
HAGIWARA YOSHIO  
NAKAYAMA TOSHIMASA

---

### (54) COATING LIQUID FOR FORMING SILICA-BASED FILM

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating liquid for forming a silica-based film not suffering troubles caused by gas evolution in a thermal treatment, having excellent shelf stability and exhibiting excellent planarity sufficient to cope with formation of a fine circuit pattern.

SOLUTION: The coating liquid for forming a silica-based film is composed of a solution containing an acid-catalyzed hydrolyzate of a trialkoxysilane in an alkylene glycol dialkyl ether and comprises a film-forming component which after removing of a solvent exhibits an increase in its weight in the thermogravimetry and has no peak due to an alkoxy group near 3,000 cm<sup>-1</sup> in the IR spectrum.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japanese Patent Provisional Publication No. 2001-131479

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131479

(P2001-131479A)

(43) 公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-<sup>7</sup>(参考)

C 0 9 D 183/04

C 0 9 D 183/04

審査請求 有 請求項の数2 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願2000-330535(P2000-330535)  
 (62) 分割の表示 特願平7-298736の分割  
 (22) 出願日 平成7年11月16日(1995.11.16)

(71) 出願人 000220239  
 東京応化工業株式会社  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
 (72) 発明者 坂本 好謙  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
 京応化工業株式会社内  
 (72) 発明者 萩原 嘉男  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
 京応化工業株式会社内  
 (72) 発明者 中山 寿昌  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
 京応化工業株式会社内  
 (74) 代理人 100071825  
 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シリカ系被膜形成用塗布液

(57) 【要約】

【課題】 熱処理時のガス発生に起因するトラブルのない、しかも保存安定性の良好な、微細配線パターンの形成に十分に対応できるシリカ系被膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】 アルキレングリコールジアルキルエーテル中のトリアルコキシランの酸触媒加水分解生成物を含有する溶液から成り、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定に際し、重量増加を示し、また赤外吸収スペクトルにおいて、3000 cm<sup>-1</sup>付近にアルコキシ基に起因するピークを有しないシリカ系被膜形成用塗布液とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキレンクリコールジアルキルエーテル中のトリアルコキシランの酸触媒加水分解生成物を含有する溶液から成り、溶媒除去後の被膜形成成分が熱質量測定に際し、質量増加を示すことを特徴とするシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項2】 溶媒除去後の被膜形成成分が赤外吸収スペクトルにおいて、 $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近にアルコキシ基に起因するピークを有しない請求項1記載のシリカ系被膜形成用塗布液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体デバイスの製造に際し、段差を有する基板の表面を平坦化して微細なパターンを正確に形成させるためのシリカ系被膜形成用塗布液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、超L S Iのような半導体デバイスの製造分野において、高累積化、高速化、多機能化などの要求にこたえるために、パターン形成のち密化に関する技術が必要になってきた。例えば半導体デバイスの製造においては、基板上に配線パターンや絶縁膜を形成することが必要になるが、この際、基板上に段差を生じると、この上にさらに配線パターンを形成させる場合、この段差により正確な配線パターンの形成が妨げられるため、このような段差をなくす平坦化処理が不可欠になる。

【0003】 従来、このような基板上の段差をなくす平坦化処理のため、最も実用的な方法としては、スピンドルオングラス法（SOG法）、すなわち、アルコールを主体とする有機溶媒中にアルコキシランを溶解し、加水分解して塗布液を調製し、この塗布液を段差を有する基板表面に塗布して、段差を形成している凹部分を埋めるとともに、全面を被覆し、熱処理してシリカ系被膜を形成させ平坦化する方法が知られている。

【0004】 そして、このSOG法に用いられる塗布液においては、これまでアルコキシランとして、テトラエトキシシランのようなテトラアルコキシランやモノメチルトリエトキシシランのようなモノアルキルトリアルコキシランが用いられていた。しかし、このようなアルコキシランを加水分解して得られるシリカ系被膜は、最近の微細な配線パターンに追随するには、平坦化性やクラック限界すなわちクラック発生のない最大膜厚が必ずしも十分ではない上に、酸素プラズマ処理の際の膜減りやクラック発生を免れず、これを防止するにはスループットの劣化をもたらすエッチバック処理を施さなければならないという欠点がある。

【0005】 その後、このような欠点を克服するため、トリエトキシランとテトラエトキシランとの共加水分解物を用いたシリカ系被膜形成用塗布液が提案さ

れているが（特開平7-97548号公報）、これは平坦化性、クラック限界をかなり向上させ、またエッチバック処理も不要であるという利点を有するものの、現在要求される半導体デバイスの高集積化のためのより微細化したパターン形成用としては、まだ不十分で、さらに高度の改善が望まれている。

【0006】 ところで、これまでのシリカ系被膜形成用塗布液については、塗布後、熱処理の際にアルコキシラン中の有機基がガス化して、基板やその上に形成された配線パターンとの密着性を低下させたり、金属配線層の腐食の原因となる上に、ガスの揮散による膜収縮を伴い、クラックの発生、被膜の均一性低下をもたらすため、できる限り有機基の残存率を少なくすることが1つの重要な課題となっていた。

【0007】 他方、このシリカ系被膜形成用塗布液は、調製後保存しているうちに、加水分解が進行し、品質が変化するという欠点がある。このような欠点を改善するために、低級アルコールに対し、S i O<sub>2</sub>換算濃度6.6~7.5質量%という比較的高濃度でトリアルコキシランを溶解し、トリアルコキシランの等モル以下の水を加えて加水分解して得たセラミックスコーティング用先駆物質ポリマーを用いることが提案されている（特開平4-216827号公報）。

【0008】 このものは、トリアルコキシランに対する水の添加量を少なくし、加水分解度を低くするとともに、溶媒としてエタノール、イソプロパノール、ブタノールのような低級アルコールを用いることによって、保存安定性を向上させたものであるが、加水分解度が低いため有機基残存率が高く、被膜形成時にガスの発生が多くなり、前記したようなトラブルを生じるし、このガスの発生を少なくするために加水分解度を上げようすれば、低級アルコールを溶媒としていることによりゲル化が起きやすくなるという欠点がある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来のシリカ系被膜形成用塗布液がもつ欠点を克服し、熱処理時のガス発生に起因するトラブルのない、しかも保存安定性の良好な、現在要求されている微細配線パターンの形成に十分に対応できる新規なシリカ系被膜形成用塗布液を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、シリカ系被膜形成用塗布液の改良について種々検討を重ねた結果、アルコキシランとしてトリアルコキシランを、また、溶媒としてアルキレンクリコールジアルキルエーテルを用い、かつ低濃度の溶液として過剰量の水と反応させたのち、反応生成物中のアルコール濃度を低く調整することにより、加水分解度を高め、ガス発生が少なくて、保存安定性の良好なシリカ系被膜形成用塗布液が得

られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】すなわち、本発明は、アルキレングリコールジアルキルエーテル中のトリアルコキシシランの酸触媒加水分解生成物を含有する溶液から成り、溶媒除去後の被膜形成成分が熱質量測定に際し、質量増加を示すことあるいはさらに赤外吸収スペクトルにおいて、3000cm<sup>-1</sup>付近にアルコキシ基に起因するピークを有しないことを特徴とするシリカ系被膜形成用塗布液を提供するものである。

【0012】このシリカ系被膜形成用塗布液は、例えば、トリアルコキシシランをSiO<sub>2</sub>換算1～5質量%の濃度でアルキレングリコールジアルキルエーテル中に溶解し、この溶液にトリアルコキシシラン1モル当たり2.5～3.0モルの水を加え、酸触媒の存在下加水分解したのち、反応混合物中の反応により生成したアルコール含有量を1.5質量%以下に調整する方法によって、製造することができる。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】この際用いるトリアルコキシシランとしては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、モノメトキシジプロポキシシラン、ジブトキシモノメトキシシラン、エトキシメトキシプロポキシシラン、モノエトキシジメトキシシラン、モノエトキシジプロポキシシラン、ブトキシエトキシプロポキシシラン、ジメトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシモノプロポキシシラン、モノブトキシジメトキシシランなどを挙げることができる。これらの中で実用上好ましい化合物は、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシランであり、中でも特にトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

【0014】このトリアルコキシシランは、SiO<sub>2</sub>換算濃度1～5質量%、好ましくは2～4質量%で用いることが必要である。これは反応系におけるSiO<sub>2</sub>換算濃度が多くなりすぎるとゲル化が起こり保存安定性が劣化するからである。その詳細な原因については不明であるが、反応系におけるSiO<sub>2</sub>換算濃度が小さい方が加水分解の反応がゆるやかに進み、H-Si基が分解されにくいためから、ラダー構造を形成しやすいためではないかと考えられる。

【0015】次に溶媒としては、保存安定性を高めるためにアルキレングリコールジアルキルエーテルを用いることが必要である。このものを用いることにより、低級アルコールを溶媒として用いた従来方法におけるトリアルコキシシランのH-Si基の分解反応や中間に生成するシラノールの水酸基がアルコキシ基に置換する反応を抑制することができ、ゲル化を防止することができる。

【0016】このアルキレングリコールジアルキルエー

テルとしては、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのアルキレングリコールのジアルキルエーテル類を挙げることができる。これらの中で好ましいのはエチレングリコールのジアルキルエーテル特にジメチルエーテルである。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、アルコキシシランの1モルに対し、1.0～3.0モル倍量の割合で用いられる。

【0017】この方法においては、トリアルコキシシランに水を反応させて加水分解を行うが、この水は、トリアルコキシシラン1モルに対し2.5～3.0モル、好ましくは2.8～3.0モルの範囲内の量で用いることが加水分解度を高めるために、必要である。この範囲より少なすぎると保存安定性は高くなるものの、加水分解度が低くなり加水分解物中の有機基の含有量が多くなり、被膜形成時のガスの発生が起こるし、また、多すぎると保存安定性が悪くなる。

【0018】この方法における加水分解は酸触媒の存在下で行われるが、その際に用いる酸触媒としては、従来、この種のシラン系被膜形成用塗布液製造に慣用されている有機酸又は無機酸を用いることができる。この有機酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸などを、また無機酸の例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などを挙げることができが、特に硝酸が好ましい。

【0019】この場合、酸触媒を塗布液中の酸の濃度が、1～200ppm、好ましくは、1～40ppmの範囲になるように酸触媒を加えるか、又は酸と加える水を混合し、酸水溶液として加えて、加水分解させる。

【0020】加水分解反応は、通常5～100時間程度で完了する。また、60～70℃を超えない加熱温度で、アルコキシシラン化合物を含むアルキレングリコールジアルキルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種の溶媒に水と酸触媒を滴下して反応させることにより、短い反応時間で反応を完了させることもできる。

【0021】この方法においては、溶媒にアルコールを用いずアルキレングリコールジアルキルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたとしてもアルコキシシランの加水分解においてはアルコキシ基に相当するアルコールが必ず生成してくるので、反応系からこの生成してくるアルコールを除去しなければならない。具体的には、アルコールを塗布液中1.5質量%以下、好ましくは8質量%以下まで除去しておくことが必要である。ア

ルコール分が15質量%を超えて残存していると、H-Si基と生成したアルコールが反応し、RO-Si基が生成し、クラック限界が低下するし、被膜形成時にガスが発生し、前記したトラブルの原因となる。

【0022】アルコールの除去方法としては、真空度30~300mmHg、好ましくは、50~200mmHg、温度20~50°Cで2~6時間減圧蒸留する方法が好適である。このようにして得られた塗布液は、溶媒除去後の被膜形成成分が熱質量測定(TG)に際し、質量増加を示すこと、及び赤外吸収スペクトルにおいて3000cm⁻¹付近にアルコキシ基に起因するピークを有しないという点で特徴づけられる。従来の塗布液例えば特開平4-216827号公報記載の塗布液の場合は熱質量測定に際し、質量減少を示すし、赤外吸収スペクトルにおいて、3000cm⁻¹付近にピークを有し、残存アルコキシ基が存在していることを示している。

【0023】以上のようにして調製された塗布液は、このままでも使用できるが、塗布液中の固体分濃度(近似的には、塗布液中のSiO₂換算濃度)の調整のため、濃縮したり、あるいはアルケングリコールジメチルエーテル溶媒で希釈してから使用してもよい。その固体分濃度は、使用目的により適宜調整されるが、通常5~25質量%である。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明の塗布液は、平坦化性に優れ、クラック限界が高いシリカ系被膜を与える。また、被膜形成時にガスの発生が少ないため、上層膜の密着性の低下や金属配線層の腐食がないし、また膜収縮が小さく、均一性に優れる被膜が得られるとともに保存安定性に優るものである。

#### 【0025】

【実施例】次に、実施例によって、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0026】実施例1

SiO₂換算濃度3質量%のトリエトキシシラン73.9g(0.45モル)をエチレングリコールジメチルエーテル799.0g(8.87モル)に溶解し、かきませた。次いで、純水24.2g(1.34モル)と濃硝酸5ppmを混合したものを、ゆっくりかきませながら滴下したのち、約3時間かきませ、その後室温で6日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140mmHg、40°Cにおいて1時間減圧蒸留し、固体分濃度8質量%、エタノール濃度3質量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 【0027】実施例2

SiO₂換算濃度2質量%のトリエトキシシラン73.9g(0.45モル)をエチレングリコールジメチルエーテル1251.9g(13.9モル)に溶解し、かきませた。次いで、純水24.2g(1.34モル)と濃硝酸5ppmを混合したものを、ゆっくりかきませなが

ら滴下したのち、約3時間かきませ、その後室温で8日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140mmHg、40°Cにおいて2時間減圧蒸留し、固体分濃度10質量%、エタノール濃度1質量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 【0028】比較例1

トリエトキシシラン129.6g(0.79モル)とトラメトキシシラン60.1g(0.40モル)を混合し、エチレングリコールジメチルエーテル662.7g(7.36モル)を加えかきませた。次いで、純水35.6g(2.0モル)と濃硝酸333ppmを混合したものを、ゆっくりかきませながら滴下したのち、約3時間かきませ、その後室温で5日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140mmHg、40°Cにおいて1時間減圧蒸留し、固体分濃度8質量%、アルコール濃度8質量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 【0029】比較例2

SiO₂換算濃度6.6質量%のトリエトキシシラン73.9g(0.45モル)をエチレングリコールジメチルエーテル310.9g(3.45モル)に溶解し、かきませた。次いで、純水24.2g(1.34モル)と濃硝酸5ppmを混合したものを、ゆっくりかきませながら滴下したのち、約3時間かきませ、その後室温で3日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140mmHg、40°Cにおいて1時間減圧蒸留し、固体分濃度8質量%、エタノール濃度8質量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 【0030】比較例3

SiO₂換算濃度6.6質量%のトリエトキシシラン73.9g(0.45モル)をエチレングリコールジメチルエーテル323g(3.58モル)に溶解し、かきませた。次いで、純水12.1g(0.67モル)と濃硝酸5ppmを混合したものを、ゆっくりかきませながら滴下したのち、約3時間かきませ、その後室温で5日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140mmHg、40°Cにおいて1時間減圧蒸留し、固体分濃度8質量%、エタノール濃度7質量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 【0031】比較例4

SiO₂換算濃度3質量%のトリエトキシシラン73.9g(0.45モル)をエタノール799.0g(17.8モル)に溶解し、かきませた。次いで、純水24.2g(1.34モル)と濃硝酸5ppmを混合したものを、ゆっくりかきませながら滴下したのち、約3時間かきませ、その後室温で6日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140mmHg、40°Cにおいて1時間減圧蒸留し、固体分濃度8質量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 【0032】比較例5

SiO₂換算濃度8質量%のトリエトキシシラン73.

9 g (0.45モル) をエチレングリコールジメチルエーテル 239.4 g (2.66モル) に溶解し、かきませた。次いで、純水 24.2 g (1.34モル) と濃硝酸 5 ppm を混合したものを、ゆっくりかきませながら滴下したのち、約 3 時間かきませ、その後室温で 3 日間静置させて溶液を得た。

#### 【0033】参考例 1

表 1 に示す各例で調製したシリカ系被膜形成用塗布液を 4 インチシリコンウェーハ上にアルミニウムの 1.0 μm の段差パターンを有する基板に、スピナーにより 2 000 rpm で 10 秒間塗布し、次いでホットプレート上で 80°C で 1 分間、150°C で 1 分間、200°C で 1

分間乾燥させたのち、空気中にて 400°C で 30 分間焼成し被膜を得た。この塗布、乾燥、焼成の操作を複数回繰り返し、得られた被膜の平坦化性、段差パターン内部の膜厚、段差パターン内部のクラックの有無を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真の観察により評価した。また、各例で調製した塗布液の保存安定性として、室温において各塗布液を保存した場合にゲル化を生じるまでの期間を求めた。これらの平坦化性、膜厚、クラックの有無、保存安定性についての結果を表 1 に示す。なお、膜厚は塗布回数に応じた累積膜厚である。

#### 【0034】

【表 1】

No.	塗布液	膜厚(Å)	平坦化性	クラックの有無(塗布回数)	保存安定性
1	実施例 1	7300	良好	無し (3)	60日以上
2	実施例 2	7500	良好	無し (2)	60日以上
3	比較例 1	4900	良好	有り (2)	120日以上
4	比較例 2	7300	良好	無し (3)	30日
5	比較例 3	7300	良好	有り (3)	50日
6	比較例 4	7100	良好	無し (3)	5日
7	比較例 5	7300	良好	無し (3)	13日

#### 【0035】参考例 2

表 1 に示す各例で調製したシリカ系被膜形成用塗布液を 4 インチシリコンウェーハにスピナーにより 4000 rpm で 10 秒間塗布し、次いでホットプレート上で 80°C で 1 分間、150°C で 1 分間、200°C で 1 分間乾燥させ、表 2 に示す膜厚の被膜を得た（これを「初期膜厚」と称す）。次いで、空気中 400°C にて 30 分間焼成し、表 2 に示す膜厚の被膜を得た（これを「最終膜厚」と称す）。これらの膜厚の関係より、酸化ケイ素系

被膜の収縮率（シュリンク率）を次式から算出した。

$$[(\text{初期膜厚} - \text{最終膜厚}) / \text{初期膜厚}] \times 100$$

また、得られた酸化ケイ素系被膜の密性を調べるために、焼成後に 0.1% フッ酸水溶液中に 25°C で 5 分間浸せきさせ、単位時間当たりの膜減量をエッティングレート ( $\text{Å}/\text{min}$ ) として調べた。これらのシュリンク率、エッティングレートの結果を表 2 に示す。

#### 【0036】

【表 2】

No.	塗布液	初期膜厚(Å)	最終膜厚(Å)	シュリンク率	エッティングレート
1	実施例 1	1943	1780	8.4	68
2	実施例 2	2801	2566	8.4	71
3	比較例 1	2283	1969	13.8	190
4	比較例 2	2080	1905	8.4	69
5	比較例 3	2372	2087	12.0	147
6	比較例 4	2233	2047	8.3	75
7	比較例 5	2336	2132	8.7	71

#### 【0037】参考例 3

実施例 1 と比較例 1 で調製したシリカ系被膜形成用塗布液をシリコンウェーハ上にスピナーにより 2000 rpm で 10 秒間塗布し、次いでホットプレート上で 80°C で 1 分間、150°C で 1 分間、200°C で 1 分間乾燥させ、次いで空気中 400°C にて 30 分間焼成し、膜厚 4200 Å の被膜を得た。この被膜のガス発生の度合いを見るために昇温脱離ガス分析装置 [EMD-WA 1000, 電子科学 (株) 社製] を用いて 50~600°C まで昇温した際に発生するガスについて調べた。その結果を図 1 (実施例 1 対応) と図 2 (比較例 1 対応) にそれぞれ示す。各ピークはガスの発生があったことを示すものであるため、実施例 1 で得た塗布液は比較例 1 で得た

ものより被膜形成時の有機ガスの発生量が少ないことが分かる。このことよりガス発生による金属配線層の腐食が起こらず、膜収縮が小さくなるためクラックも起こらなくなる。各図中の M は質量、 Z は電荷を示す記号であり、 M/Z の 15 は CH、 18 は H<sub>2</sub>O、 28 は C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 又は CO、 44 は CO<sub>2</sub> にそれぞれ相当する。

#### 【0038】参考例 4

特開平 4-216827 号公報の例 9 と同様にして 4.0 g (0.024モル) のトリエトキシシラン、 12.2 g のイソブロパノール、 4.0 g の n-ブタノール及び 5% 塩酸水溶液の 1 滴を含む 0.33 g (0.018モル) の水を混ぜて溶液とし、この溶液を攪拌しそして 60~75°C に加熱した。この攪拌溶液を 30 分間この

温度に保ち、次いで冷却し溶液を得た。

【0039】実施例1で得た塗布液と上記塗布液を乾燥機中140°Cで60分間乾燥させ、溶媒を揮散させ、固体物（乾燥物）を得た。この固体物をかき集め粉末状にしたものをアルミニウムパンに入れ、40~800°Cまで毎分10°Cで昇温し熱質量測定（TG）と示差熱分析測定（DTA）を行った。その結果を図3（実施例1対応）、図4（特開平4-216827号公報の例9対応）にそれぞれ示す。なお、下の曲線はDTA曲線、上の曲線はTG曲線である。

【0040】この結果より、実施例1で得た塗布液の乾燥物は360°C付近で質量増加が始まり、800°C昇温後4%の質量増加が認められた。一方、特開平4-216827号公報の例9で得た塗布液の乾燥物は800°C昇温後9.3%の質量減少が認められた。これは、実施例1で得た塗布液の加水分解度が高く、残存するアルコキシ基がほとんどなく、H-Si基のHがOに代わったため質量増加があったことを裏付けるものである。それに対し、特開平4-216827号公報の例9で得た塗布液は加水分解度が低く、残存アルコキシ基が多いめ、質量減少が起こっていることを示している。

#### 【0041】参考例5

実施例1で得た塗布液と参考例4で得た塗布液を4インチシリコンウェーハにそれぞれ2000Åの被膜を形成し、次いで乾燥機中140°Cで30分間乾燥させ、溶媒

を揮散させ、塗膜を得た。この塗膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果を図5（実施例1対応）、図6（特開平4-216827号公報の例9対応）に示す。

【0042】この結果より、図5では3000cm<sup>-1</sup>近辺にスペクトルが現れず、アルコキシ基に起因するC-Hの伸縮振動による吸収がないことが認められた。一方、図6では3000cm<sup>-1</sup>近辺にC-Hの伸縮振動による吸収が認められた。これによって、本発明の塗布液は加水分解度が高く、残存するアルコキシ基がほとんどのに対し、特開平4-216827号公報の例9で得た塗布液は加水分解度が低く残存アルコキシ基が存在していることが分る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得た塗布液の加熱温度とガス発生状態との関係を示すグラフ。

【図2】 比較例1で得た塗布液の加熱温度とガス発生状態との関係を示すグラフ。

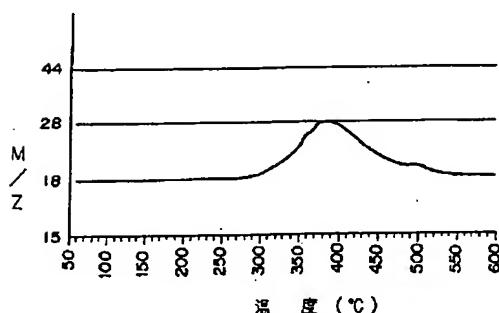
【図3】 本発明の塗布液から得た固体物のDTA曲線及びTG曲線。

【図4】 従来の塗布液から得た固体物のDTA曲線及びTG曲線。

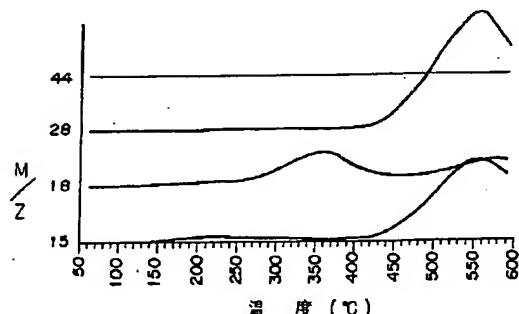
【図5】 本発明の塗布液から得た塗膜の赤外吸収スペクトル。

【図6】 従来の塗布液から得た塗膜の赤外吸収スペクトル。

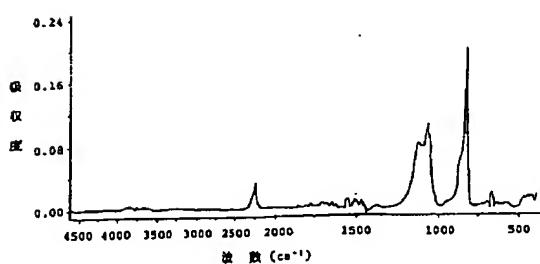
【図1】



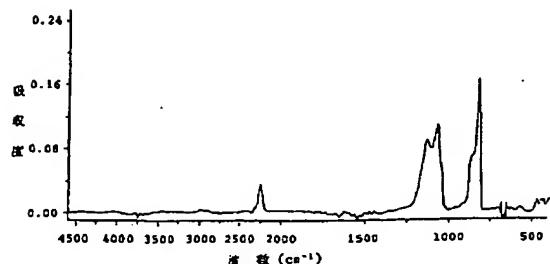
【図2】



【図5】



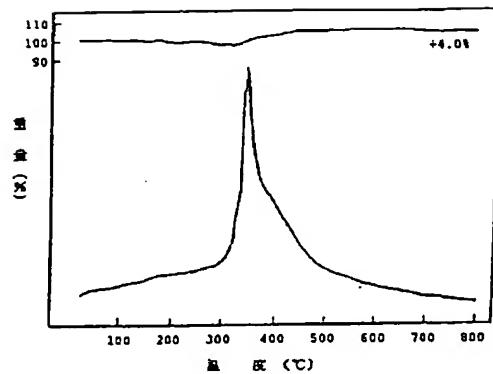
【図6】



(7)

特開2001-131479

【図3】



【図4】

